

To:

#### From the INTERNATIONAL BUREAU

#### PCT

#### **NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231

Date of mailing (day/month/year)
14 August 2000 (14.08.00)

International application No.
PCT/EP99/09527

International filing date (day/month/year)
06 December 1999 (06.12.99)

Applicant

JANSEN, Bernhard et al

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	19 June 2000 (19.06.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau f WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

**Charlotte ENGER** 

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

.





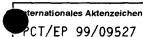
## **PCT**

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit			
LEA33233-WO	VORGEHEN	zutreffend, nachstehen			
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeld	edatum	(Frühestes) Prio	ritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)	
PCT/EP 99/09527	(Tag/Monat/Jahr) 06/12/19	999	18/	12/1998	
Anmelder					
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et	: al.				
<del></del>					
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int			rstellt und wird de	m Anmelder gemäß	
	2	Digue.			
Dieser internationale Recherchenbericht umfa		Blätter.	Unterlagen zum	Stand der Technik bei	
Zaraber rimidue negr. rimi jen	one onto respic der in die	com bonom gonaminon	omenagen zam		
Grundlage des Berichts					
A. Hinsichtlich der Sprache ist die inter durchgeführt worden, in der sie eing					
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		iner bei der Behörde eir	ngereichten Übers	setzung der internationalen	
b. Hinsichtlich der in der internationale Recherche auf der Grundlage des S			Aminosäureseq	uenz ist die internationale	
in der internationalen Anmel		•			
zusammen mit der internation	onalen Anmeldung in con	nputerlesbarer Form ein	gereicht worden is	st.	
bei der Behörde nachträglich	n in schriftlicher Form ein	gereicht worden ist.		•	
bei der Behörde nachträglich	n in computerlesbarer Fo	rm eingereicht worden i	st.		
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung i				Offenbarungsgehalt der	
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfa	aßten Informationen der	n schriftlichen Se	quenzprotokoll entsprechen,	
2. Bestimmte Ansprüche hat	en sich als nicht reche	rchierbar erwiesen (si	ehe Feld I).		
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Fe	eld II).			
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	duna				
wird der vom Anmelder eing	-	nigt.			
wurde der Wortlaut von der	_	-			
E HissishHigh des Survey					
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung	oroichta Wortlaut acast	miat			
wird der vom Anmelder eing wurde der Wortlaut nach Re Anmelder kann der Behörde Recherchenberichts eine St	gel 38.2b) in der in Feld innerhalb eines Monats	III angegebenen Fassur			
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen i	st mit der Zusammenfass	sung zu veröffentlichen:	Abb. Nr.		
wie vom Anmelder vorgesch	nlagen		X	keine der Abb.	
weil der Anmelder selbst kei	ne Abbildung vorgeschla	gen hat.			
weil diese Abbildung die Erf	indung besser kennzeich	net.			
L					

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 D06M10/02 D06M15/568 //D06M101:12 IPK 7 D06M15/568 D06M15/21 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D06M Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile X WO 96 19611 A (HEINE ELISABETH ; HOECKER 1,3,9,11 HARTWIG (DE); DYBDAL LONE (DK); NOVONORDI) 27. Juni 1996 (1996-06-27) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 23 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27 Seite 4, Zeile 18 - Zeile 26 Υ 1-3,9,11Seite 9, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 9, Zeile 31 -Seite 10, Zeile 17 Seite 16, Zeile 20 -Seite 17, Zeile 7; γ Ansprüche 10,17,27 Υ PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1-3,9,11vol. 1996, no. 11, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188969 A (UNITIKA LTD), 23. Juli 1996 (1996-07-23) Zusammenfassung -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie Χ "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundelliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werde Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21/03/2000 8. März 2000 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Koegler-Hoffmann, S Fax: (+31-70) 340-3016

1

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ternationales Aktenzeichen CT/EP 99/09527

			/ 0952/
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	nmandan Taila	Potr Approved No.
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kor	nmenden relle	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 16 776 C (BAYER AG) 18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 6		1-13
A	T.MERTEN, H.THOMAS, H.HÖCKER: "Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997 , TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN , BERLIN, SEITE 297FF XP002132537 Seite 1 -Seite 8		

1

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rmation on patent family members

rternational Application No PCT/EP 99/09527

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9619611	A	27-06-1996	AU AU BR CN EP HU JP PL TR	9510216 1170448 0799344 77196 10511437	A A A A T A	10-07-1996 25-11-1999 04-11-1997 14-01-1998 08-10-1997 02-03-1998 04-11-1998 08-12-1997 21-07-1996
JP 08188969	 А	23-07-1996	NONE	:		
DE 19616776	С	18-09-1997	AU WO EP	2697097 9741293 0904443	A	19-11-1997 06-11-1997 31-03-1999

wind

# VERTRAG ÜB DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## **PCT**



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHTPCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T16

					·	<u> </u>	
1			s Anmelders oder Anwalts  O Wirm	WEITERES VORGEH		eilung über die Übersendung n Prüfungsberichts (Formblatt	
Inter	mationa	les Al	ktenzeichen	Internationales Anmeldedatu	ım(Tag/Monat/Jah	r) Prioritätsdatum (Tag/Mona	at/Tag)
PC	T/EP9	9/09	527	06/12/1999		18/12/1998	
	mationa 6M10/		tentklassifikation (IPK) oder r	nationale Klassifikation und IPI	<		
	nelder YER A	KTI	ENGESELLSCHAFT et	al.			
1.				ungsbericht wurde von de elder gemäß Artikel 36 übe		ionalen vorläufigen Prüfur	ng beauftragten
2.	Diese	r BEF	RICHT umfaßt insgesamt	5 Blätter einschließlich di	eses Deckblatts		
	ur	nd/od	ler Zeichnungen, die geä	NNLAGEN bei; dabei hand ndert wurden und diesem chtigungen (siehe Regel 70	Bericht zugrunde	e liegen, und/oder Blätter i	mit vor dieser
	Diese	Anla	gen umfassen insgesam	t Blätter.			
3.	Diese	r Beri	icht enthält Angaben zu f	olgenden Punkten:			
	l	$\boxtimes$	Grundlage des Berichts				
	11		Priorität				
	Ш		Keine Erstellung eines (	Gutachtens über Neuheit,	erfinderische Tä	tigkeit und gewerbliche An	nwendbarkeit
	IV		Mangelnde Einheitlichke	eit der Erfindung			
	V	×		g nach Artikel 35(2) hinsich arkeit; Unterlagen und Erk			keit und der
	VI		Bestimmte angeführte U	Jnterlagen			
	VII		Bestimmte Mängel der i	nternationalen Anmeldung	l		
	VIII		Bestimmte Bemerkunge	en zur internationalen Anm	eldung		
Datu	um der E	Einreid	chung des Antrags	Di	atum der Fertigstel	lung dieses Berichts	
19/0	06/200	00		16	.03.2001		
		uftraç Euro	nschrift der mit der internation gten Behörde: opäisches Patentamt	·	evollmächtigter Bed		STATE OF SAID LOAD
	<i>9</i> ))		0298 München +49 89 2399 - 0 Tx: 523656		oegler-Hoffmar	nn, S	
			±49 89 2399 - 4465				CAND TOWN TOWN



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09527

l. Grundlage des Berich	hts	ric	Bei	des	age	ındl	Gru	۱.
-------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	----

<ol> <li>Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten:</li> </ol>									
	1-25	5 (	ursprüngliche Fassung						
	Pate	entansprüche, Nr.:							
	1-13	3 (	ursprüngliche Fassung						
2.	die i unte	internationale Anme er diesem Punkt nich	e: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der ldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern ats anderes angegeben ist.  n der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache						
		gereicht; dabei hand	elt es sich um						
		die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).							
		die Veröffentlichung	iffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).						
		die Sprache der Üb ist (nach Regel 55.2	ersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden 2 und/oder 55.3).						
3.			ternationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist die Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:						
			en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.						
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.						
		bei der Behörde na	chträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.						
		bei der Behörde na	chträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.						
<ul> <li>Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.</li> </ul>									
			die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen intsprechen, wurde vorgelegt.						
4.	Aufg	grund der Änderung	en sind folgende Unterlagen fortgefallen:						
		Beschreibung,	Seiten:						
		Ansprüche,	Nr.:						
		Zeichnungen,	Blatt:						

		-

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09527

5.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus der
	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich
	eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 2,4-8,10

Nein: Ansprüche 1,3,9,11-13

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-13

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-13

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

		-

#### Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Dokument D1 (WO-A-96/19611) beschreibt ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem die Wolle in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt und dann mit einem Weichmacher behandelt wird (D1: Ansprüche 10 und 17; Seite 3, Zeilen 7 bis 13, Zeilen 22 bis 27; Seite 4, Zeilen 18 bis 26, Seite 9, Zeilen 3 bis 6, Seite 16, Zeile 20 bis Seite 17, Zeile 7).

Die Ansprüche 1, 3, 9 und 11 erfüllen daher nicht die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.

Aus Dokument D2 (Database WPI, AN 96-3889191, JP(A) 08188969) geht hervor, daß es bereits bekannt war, zur Veredelung von Wolle, die Wolle in einer Vorbehandlung einem Niederdruckplasma auszusetzen und anschließend mit einer wäßrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate zu behandeln.

Für den Fachmann, der sich die Aufgabe gestellt hat, die Eigenschaften, der in D1 beschriebenen Wolle weiter zu verbessern, war es daher naheliegend, das in D2 beschriebene Verfahren hinzuzufügen.

Ferner geht aus D3 (DE-C-19616776) und D4 ("Potentielle Einsatzgebiete der Plasmatechnologie in der Textilveredlung", T.Merten et al., Taschenbuch für die Textilindustrie, Verlag Schiele und Schön, Berlin, 1997: siehe insbesondere Seite 6, oben) hervor, daß es zum Zeitpunkt der Anmeldung nicht nur bekannt war, Wolle mittels Plasmabehandlung filzfrei auszurüsten, sondern der Wolle durch Zugabe weiterer Behandlungsmittel noch andere gewünschte Eigenschaften zu verleihen. Insbesondere geht aus D4 hervor, daß der Warengriff durch eine nachfolgende naßchemische Ausrüstung verbessert werden kann.

In dem in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Verfahren kann daher weder in der Zugabe der Weichmacher noch in der Zugabe der Schiebfestmittel

		,

noch in der Zugabe der Isocyanate, welche, wie aus der vorliegenden Anmeldung hervorgeht, bereits bekannte Hilfsmittel zur Filzfreiausrüstung darstellen, eine erfinderische Tätigkeit gesehen werden.

Die Ansprüche 1 bis 3, 9 bis 13 erfüllen somit nicht die Erfordemisse des Artikels 33(3) PCT.

Auch in der in den Ansprüchen 4 bis 8 aufgeführten Zugabe der speziellen Isocyanate kann keine erfinderische Tätigkeit gesehen werden, da eine solche Zugabe eine fachübliche Maßnahme darstellt.

		٠

# Translation

#### PATENT COOPERATION TREATY

# **PCT**

#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference	Auglionetic nu constitución de la referencia							
LEA33233-WO Wim	FOR FURTHER ACTION		cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)					
International application No.	International filing date (day/	month/year)	Priority date (day/month/year)					
PCT/EP99/09527	06 December 1999 (0	6.12.99)	18 December 1998 (18.12.98)					
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06M 10/02								
Applicant	BAYER AKTIENGESEI	LSCHAFT						
This international preliminary example Authority and is transmitted to the a     This REPORT consists of a total of	pplicant according to Article 36		International Preliminary Examining					
This report is also accompar been amended and are the batter (see Rule 70.16 and Section	nied by ANNEXES, i.e., sheets	of the descripti	ion, claims and/or drawings which have ctifications made before this Authority					
3. This report contains indications relat	ting to the following items:	·····						
I Basis of the report								
II Priority								
III Non-establishment	of opinion with regard to nove	lty, inventive s	tep and industrial applicability					
IV Lack of unity of in	vention							
V Reasoned statemen citations and explain	nt under Article 35(2) with regarmations supporting such statement	d to novelty, in	nventive step or industrial applicability;					
VI Certain documents	cited							
VII Certain defects in t	the international application		·					
VIII Certain observation	ns on the international application	on						
Date of submission of the demand	f this report							
19 June 2000 (19.06.	00)	16 M	farch 2001 (16.03.2001)					
Name and mailing address of the IPEA/EP	Author	Authorized officer						
Facsimile No.	Teleph	one No.						

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1994)



#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09527

I. Basis of the	I. Basis of the report						
1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):							
	the international	application as originally filed.					
$\boxtimes$	the description,	pages1-25	, as originally filed,				
		pages	, filed with the demand,				
		pages	, filed with the letter of,				
		pages	, filed with the letter of				
$\bowtie$	the claims,	Nos. 1-13	, as originally filed,				
		Nos.	, as amended under Article 19,				
		Nos.	, filed with the demand,				
		Nos.	, filed with the letter of,				
		Nos.	, filed with the letter of				
	the drawings,	sheets/fig	, as originally filed,				
		sheets/fig	, filed with the demand,				
		sheets/fig	, filed with the letter of $\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$				
		sheets/fig	, filed with the letter of				
2. The amenda	ments have resulte	ed in the cancellation of:					
	the description,	pages					
	the claims,	Nos					
	the drawings,	sheets/fig					
3. This to go	report has been es beyond the disclo	stablished as if (some of) the ame osure as filed, as indicated in the	endments had not been made, since they have been considered Supplemental Box (Rule 70.2(c)).				
4. Additional	observations, if ne	ecessary:					



#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/09527

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	2, 4 - 8, 10	YES
	Claims	1, 3, 9, 11 - 13	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 13	YES
	Claims		NO

#### 2. Citations and explanations

Document D1 (WO-A-96/19611) describes a method for providing wool with an antifelt finish wherein the wool in a preliminary treatment is exposed to plasma and then treated with a softener (D1: Claims 10 and 17; page 3, lines 7 to 13, lines 22 to 27; page 4, lines 18 to 26, page 9, lines 3 to 6, page 16, line 20 to page 17, line 7).

Consequently, Claims 1, 3, 9 and 11 do not comply with the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

It is clear from document D2 (Database WPI, AN 96-3889191, JP-A-08 188969) that it was already known to finish wool by subjecting the wool to a preliminary treatment in which it is exposed to low-pressure plasma and then treated with an aqueous dispersion of self-dispersing isocyanates.

It was therefore obvious for a person skilled in the art seeking to improve the properties of the wool described in D1 to add the method described in D2.

Moreover, it is clear from D3 (DE-C-196 16 776) and D4 ("Potentielle Einsatzgebiete der Plasmatechnologie in der Textilveredlung", T. Merten et al., Taschenbuch für die Textilindustrie, Verlag Schiele und Schön, Berlin, 1997:

.../...



#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/09527

(Continuation of V.2)

see, in particular, the top of page 6) that on the filing date of the application it was known not only to provide wool with an antifelt finish by plasma treatment but also to confer other desired properties on the wool by adding further treatment agents. In particular, it is clear from D4 that the handle of the goods can be improved by subsequent wet chemical finishing.

Consequently, in the method described in the present application, neither the addition of the softeners nor the addition of the antislip agent nor the addition of the isocyanates which, as is clear from the present application, are already known auxiliaries for antifelt finishing, appears to involve an inventive step.

Claims 1 to 3 and 9 to 13 therefore do not comply with the requirements of PCT Article 33(3).

Nor does the addition of the special isocyanates defined in Claims 4 to 8 appear to involve an inventive step, because an addition of this kind is normal practice.



#### **PCT**

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

#### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARREIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) (51) Internationale Patentklassifikation 7: WO 00/37734 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 D06M 10/02, 15/568, 15/21 // 101:12 (43) Internationales 29. Juni 2000 (29.06.00) Veröffentlichungsdatum: PCT/EP99/09527 (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, (21) Internationales Aktenzeichen: BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1999 (06.12.99) KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, (30) Prioritätsdaten: 198 58 734.1 18. Dezember 1998 (18.12.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSEN, Bernhard [DE/DE]; Roggendorfstrasse 65, D-51061 Köln (DE). KÜMMELER, Ferdinand [DE/DE]; Rheindorfer Strasse 63a, D-51371 Leverkusen (DE).

(72) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). ME, NG, NF, NR, NZ, EC, ER, ES, ES, ES, ES, NS, NS, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: WOOL WITH ANTIFELT FINISH AND METHOD FOR PROVIDING AN ANTIFELT FINISH

(54) Bezeichnung: FILZFREI AUSGERÜSTETE WOLLE UND VERFAHREN ZUR FILZFREIAUSRÜSTUNG

(57) Abstract

The invention relates to wool having an antifelt finish which in a first step a) is subjected to a plasma, in step b) is possibly treated with an aqueous dispersion of self-dispersing isocyanates, in step c) is treated with a softener and in step d) is possibly treated with an agent conferring an antislip finish. The wool treated in this manner is characterized by not only an excellent antifelt finish but also very good handling properties.

#### (57) Zusammenfassung

Es wird filzfrei ausgerüstete Wolle bereitgestellt, die in einem ersten Schritt a) einem Plasma ausgesetzt wird, dann gegebenenfalls in Schritt b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird, anschließend in Schritt c) mit einem Weichmacher sowie in Schritt d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird. Die so behandelte Wolle besitzt nicht nur eine exzellente Filzfreiausrüstung, sondern auch sehr gute Griffeigenschaften.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
ĺ							

WO 00/37734 PCT/EP99/09527

#### Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zur Filzfreiausrüstung

5

10

15

20

25

30

Die Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle und ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung durch Behandlung der Wolle mit einem Plasma sowie darauffolgend eine Nachbehandlung mit verschiedenen Ausrüstungsmitteln.

In der textilverarbeitenden Industrie besteht ein besonderes Interesse an einer Verringerung der Verfilzungsneigung von Wolle, insbesondere von Rohwolle bzw. unverarbeiteter Wolle. Üblicherweise wird die Verfilzung der Wolle durch Ausrüstung mit speziellen Hilfsmitteln herabgesetzt.

Isocyanate sind seit langem als Hilfsmittel zur Filzfreiausrüstung von Textilien bekannt und können, wie beispielsweise in DE-OS-19 04 802 beschrieben, im organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, oder, wie in DE-OS-17 69 121 beschrieben, in wässriger Dispersion unter Zusatz von Emulgatoren. Sowohl organische Lösungsmittel als auch gegebenenfalls abwasserbelastende Emulgatoren sind heute aus ökologischen und gewerbehygienischen Erwägungen nicht mehr zeitgemäß. Entwickelt wurden daher selbstdispergierende Isocyanate sowie Formulierungen, welche mit möglichst geringen Mengen an Lösungsmitteln oder Emulgatoren als Hilfs- und Zusatzmittel auskommen.

DE-OS-17 94 221 beschreibt die Behandlung von Fasermaterialien mit Ecocyanat-Präpolymeren, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten; diese Ausrüstung kann in Lösungsmitteln wie Perchlorethylen oder in wässriger Emulsion unter Einsatz von Hilfsemulgatoren angewendet werden.

US-A-3,847,543 offenbart ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem in wässriger Dispersion gleichzeitig aliphatische Isocyanate, OH-funktionelle Vernetzer und organometallische Katalysatoren anwesend sind. Obwohl dieses Ver-

5

10

15

20

•

fahren in wässriger Phase abläuft, sind Hilfslösungsmittel und Emulgatoren erforderlich.

DE-OS-26 57 513 beschreibt ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, bei dem Wollgarn mit einer wässrigen Flotte behandelt wird, die ein Filzfreimittel enthält. Als Filzfreimittel werden reaktive Polyolefine, Umsetzungsprodukte aus Polyisocyanaten und Hydroxyverbindungen, Siliconpolymere, Aziridinverbindungen, Umsetzungsprodukte von Epoxiden mit Fettaminen und Dicarbonsäuren oder Polyamiden, Umsetzungsprodukte mit Thiosulfatendgruppen oder vorzugsweise Umsetzungsprodukte mit Mercaptoendgruppen verwendet.

WO 95/30045 beschreibt ein Verfahren, in dem spezielle Isocyanate zur Filzfreiausrüstung von Wolle benutzt werden. Hier kann lösungsmittelfrei und ohne Emulgator
gearbeitet werden, denn die verwendeten Isocyanate sind wasserdispergierbar. Zunächst wird die Wolle einer Vorbehandlung durch oxidierende Agenzien unterzogen,
gefolgt von einer Reduktionsbehandlung, bevor die wasserdispergierenden Isocyanate zum Einsatz kommen.

Im Stand der Technik wird ferner eine andere Methode zur Filzfreiausrüstung von Wolle beschrieben, bei der die Wolle mit einem Plasma behandelt wird. Aus der DE-OS-43 44 428 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem die Wolle zur Filzfreiausrüstung einer Kombination aus Plasma- oder Coronavorbehandlung und enzymatischer Nachbehandlung unterworfen wird. Hierbei wird die Wolle vor der Enzym-Behandlung mit einer Lösung, die Sulfid-Ionen enthält, sensibilisiert.

25

30

In der DE 196 16 776 C1 wird ferner ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle beschrieben, bei dem feuchtes Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 4 - 40 Gew.-% vor der Weiterverarbeitung zu textilen Geweben oder Bahnen einer Niederdruck-Plasmabehandlung unterworfen wird. Bei einem Druck von 10<sup>-2</sup> - 10 mbar wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 600 sek einer Hochfrequenzentladung

20

einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungsdichte von 0,001 - 3 W/cm<sup>3</sup> ausgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen.

Aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 36 542.6 ist ferner ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle bekannt, bei dem die Wolle zunächst ebenfalls einem Niederdruckplasma ausgesetzt und anschließend mit wässrigen Dispersionen selbstdispergierender Isocyanate nachbehandelt wird.

- Alle vorgenannten Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle haben den gemeinsamen Nachteil, dass sich durch das Aufbringen der Mittel zur Filzfreiausrüstung die Griffeigenschaften der Wolle verschlechtern. Beobachtet wird häufig ein strohiger Griff der behandelten Wollmaterialien.
- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, Wolle zur Verfügung zu stellen, die zum einen eine Filzfreiausrüstung besitzt, d.h. nach der Weiterverarbeitung zu konfektionierter Ware in der Maschinenwäsche nicht oder nur in sehr geringem Maße verfilzt oder schrumpft, und zum anderen verbesserte Griffeigenschaften aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle

- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
- 25 b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.
- 30 Bevorzugt handelt es sich um filzfrei ausgerüstete Wolle, die

- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
- b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
- c) dann mit einem Weichmacher sowie
- 5 d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle

- 10 a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
  - b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie

15

d) abschließend gegebenenfalls mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.

Bevorzugt ist hierbei ebenfalls ein Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Wolle

- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
- 20 b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird.
  - c) dann mit einem Weichmacher sowie
  - d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.
- Die Plasmabehandlung der Wolle gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann entweder in Form einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei verringertem Druck oder in Form einer Coronabehandlung erfolgen.
- Bei der eingesetzten Wolle kann es sich um die unterschiedlichsten Wollmaterialien handeln, z.B. Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe.

WO 00/37734 PCT/EP99/09527

Der Wassergehalt der Wolle beträgt dabei üblicherweise 4 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 25 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-%.

Die Niedertemperatur-Plasmabehandlung ist ausführlich in der DE 196 16 776 C1 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Die Wolle wird bei einem Druck von 10<sup>-2</sup> - 10 mbar über einen Zeitraum von 1 - 600 Sekunden einer Hochfrequenzentladung mit einer Frequenz von 1 kHz - 3 GHz und einer Leistungsdichte von 0,001 - 3 W/cm³ unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen.

Die Durchführung erfolgt bevorzugt unter einem Druck von 0,1 - 1 mbar und über einen Zeitraum von 2 - 5 Minuten.

Das eigentliche Niedertemperatur-Plasma wird durch Einspeisung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich von 1 kHz - 3 GHz erzeugt. In einer bevorzugten Variante wird das Niedertemperatur-Plasma über eine Mikrowellenentladung von 1 - 3 GHz erzeugt (Die Leistungsdichte an der Auskopplung beträgt insbesondere 0.1 - 15 W/cm²). Die elektromagnetische Strahlung kann hierbei kontinuierlich oder gepulst zugeführt werden. Bewährt hat sich insbesondere eine gepulste Hochfrequenzentladung mit einer Pulsfrequenz bis zu 10 kHz.

Im Fall der zusätzlichen Verwendung von nicht polymerisierenden Gasen als Plasmaprozeßgase werden diese mit einer Durchflussrate von bis zu 200 l/h in den Plasmabehandlungsraum eingelassen. Als nicht polymerisierende Gase sind insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, insbesondere Argon, Luft oder Mischungen dieser Gase geeignet.

25

30

Konstruktion und apparative Anordnungen eines Niedertemperatur-Plasma-Reaktors sind an sich bekannt. Vorzugsweise verwendet man einen elektrodenlos ausgeführten Reaktor mit einer Auskopplung für Mikrowellen. Die zu behandelnde Wolle wird be-

WO 00/37734 PCT/EP99/09527

5

25

30

vorzugt unterhalb der Auskopplungseinheit plaziert. Der Abstand der Wolle zur Auskopplungseinheit beträgt bevorzugt 1 - 30 cm, insbesondere 2 - 10 cm. Nachdem man die zu behandelnde Wolle in den Reaktor eingebracht hat, wird dieser in geeigneter Weise mit Vakuumpumpen so evakuiert, dass der Druck während der Plasmabehandlung im Bereich von 10<sup>-2</sup> - 10 mbar, vorzugsweise von 0,1 - 1 mbar liegt. Bei kontinuierlichem Durchlaufbetrieb werden bevorzugt spezielle Vakuumschleusen angelegt, die eine strömungsfreie Ein- und Ausführung des Materials ermöglichen.

Alternativ zu dieser Ausführungsform der Niedertemperatur-Plasmabehandlung unter niedrigem Druck kann die Wolle auch einer Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar - 1,5 bar, bevorzugt bei Normaldruck, unterzogen werden. Die Coronabehandlung ist ausführlich in einer am gleichen Tag eingereichten deutschen Patentanmeldung beschrieben.

Bei der Coronabehandlung wird die Wolle über einen Zeitraum von 1 - 60 Sekunden, bevorzugt 2-40 Sekunden und insbesondere 3-30 Sekunden, einer Hochfrequenzentladung mit einer Leistungsdichte von üblicherweise 0,01 - 5 Ws/cm² unterworfen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen. Geeignete nicht polymerisierende Gase sind Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase oder Gemische davon.

Das eigentliche Plasma wird durch Anlegen einer Wechselspannung von 1-20 kV im Frequenzbereich zwischen 1kHz - 1 GHz, bevorzugt 1-100 kHz an Elektroden erzeugt, wobei ein oder beide Pole mit einem Isolatormaterial versehen sind. Die Wechselspannung kann dabei entweder kontinuierlich oder mit Einzelpulsen bzw. mit Pulszügen und dazwischenliegenden Pausen zugeführt werden.

Konstruktion und apparative Anordnungen eines Corona-Reaktors sind an sich bekannt und beispielsweise in der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 197 31 562 beschrieben. Bevorzugt wird die Corona-Behandlung über elektrische Entladungen im Normaldruckbereich durchgeführt, indem die zu be-

handelnde Wolle zunächst in ein geschlossenes, dichtes Behandlungsgehäuse eingeführt, dort mit dem Arbeitsgas, d.h. dem oben erwähnten nicht polymerisierenden Gas, beladen und anschließend in einem Spalt zwischen mindestens zwei Behandlungselektroden einer elektrischen Barriereentladung ausgesetzt wird. Der Abstand des Wollmaterials zu den Behandlungselektroden beträgt 0 - 15 mm, bevorzugt 0,1 - 5 mm und insbesondere 0,3 - 2 mm. Die Behandlungselektroden sind bevorzugt als drehbare Walzen ausgebildet, von denen eine oder beide mit elektrisch festem dielektrischem Material beschichtet sind.

---

Die Durchführung der Coronabehandlung bei einem Druck im Bereich von 100 mbar bis 1,5 bar, bevorzugt bei Normaldruck, hat im Vergleich zur Niederdruck-Plasmabehandlung bei 10<sup>-2</sup> - 10 mbar den Vorteil, dass die apparative Anordnung sehr viel weniger aufwendig ist als bei der Niederdruck-Behandlung. Es sind keine Vakuumpumpen erforderlich, und es entfällt auch die Anbringung spezieller Vakuumschleusen.

20

15

5

10

Die besondere Wirkung der Plasmabehandlung in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens könnte wie folgt erklärt werden. Die in der Faser vorhandene Flüssigkeit desorbiert während des Verfahrens als Wasserdampf/gas von der Faseroberfläche. Es kommt zur Ausbildung von energiereichen Elektronen, Ionen sowie hochangeregten neutralen Molekülen bzw. Radikalen, die auf die Oberfläche der Faser einwirken, wobei der von der Faser desorbierte Wasserdampf bewirkt, dass in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Faseroberfläche besonders reaktive Teilchen gebildet werden, die auf die Oberfläche einwirken.

25

30

Im Anschluss an die Plasmabehandlung der Wolle in Schritt a) wird eine Nachbehandlung mit verschiedenen Ausrüstungsmitteln durchgeführt. Der fakultative Schritt b) umfasst die Behandlung der Wolle mit einer wässrigen Dispersion von selbst-dispergierenden Isocyanaten. Bevorzugt wird Schritt b) im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt. Die einsetzbaren selbstdispergierenden Isocyanate sind Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Akten-

zeichen 197 36 542.6. Sie haben einen Isocyanatgehalt von 1 - 25 Gew.-%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol), und sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von:

- 5 I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 4,2 mit
  - II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1,
- 10  $R^1R^2N$ -(CHX-CHY-O)<sub>n</sub>-CHX-CHY-ZH (1)

wobei

- n eine Zahl von 3 70 darstellt,
- 15 X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, dass einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muss,
- R¹ und R² unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste

  20 oder geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Acylreste bedeuten, wobei für den
  Fall, dass R¹ ein geradkettiger oder verzweigter C₁-C₆-Acylrest ist, R² auch
  Wasserstoff sein kann, und weiterhin R¹ und R² gemeinsam auch einen
  -(CH₂)m- Alkylenrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder
  zwei CH₂-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine

  25 oder zwei CH₂-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und
  - Z für O, S oder NH steht,

und gegebenenfalls

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische und/oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten,

und gegebenenfalls

5

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

Der Begriff "selbstdispergierend" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, dass die Isocyanate in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.- %, vorzugsweise bis zu 50 Gew.- %, in Wasser feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen von <500 nm ergeben (gemessen mittels Ultrazentrifuge).

Zur Herstellung der selbstdispergierenden Isocyanate sind folgende Verbindungen geeignet:

15

10

Nicht modifizierte (d.h. nicht zuvor mit OH-funktionellen Verbindungen umgesetzte), aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2. Bevorzugt werden dabei aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate, welche Uretdion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisen und die in an sich bekannter Weise aus aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden können.

25

20

Als aliphatische bzw. cycloaliphatische Diisocyanate sind zum Beispiel 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan, 4,4-Di-cyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4-Di-

isocyanato-dicyclohexylmethan oder beliebige Gemische der zuvor genannten Diisocyanate geeignet.

Als aromatische Diisocyanate sind beispielsweise Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und Diphenylmethandiisocyanat geeignet.

Bei den bevorzugten, Uretdion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanatund/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.-% handelt es sich im wesentlichen um die trimeren Reaktionsprodukte von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan sowie die entsprechenden höheren Homologen.

Besonders bevorzugt werden weitgehend Uretdiongruppen-freien, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate des genannten mittleren NCO-Gehaltes eingesetzt. Sie können durch an sich bekannte katalytische Trimerisierung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan unter Isocyanurat-Bildung erhalten werden und weisen vorzugsweise eine mittlere NCO-Funktionalität von 3,2 - 4,2 auf. Bevorzugt sind auch die durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem Unterschuss an Wasser oder in Gegenwart wasserabspaltender Reaktionspartner in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biuretgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem mittleren NCO-Gehalt von 19 - 24 Gew.-%.

25

30

5

10

15

20

II) Unter den Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und / oder -thiolen der Formel 1 sind die Polyalkylenoxidalkohole bevorzugt (Z= O in Formel 1). Aus den Polyalkylenoxidalkoholen können durch Umsetzung mit NH<sub>3</sub> Polyalkylenoxidamine (Z=NH in Formel 1) und mit H<sub>2</sub>S Polyalkylenoxidthiole (Z=S in Formel 1) erhalten werden.

Die somit auch den Polyalkylenoxidaminen und -thiolen zugrundeliegenden Polyalkylenoxidalkohole enthalten im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül und sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich. Als Startermoleküle können Verbindungen der Formel R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich je nach Bedeutung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> um sekundäre Amine oder Säureamide. Gemäß der für Formel 1 genannten Definition von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kann für den Start der Alkoxylierungsreaktion auch Morpholin als heterocyclische Stickstoffverbindung eingesetzt werden. Zu identischen Verbindungen gelangt man ferner, wenn man als Startermoleküle für die Alkoxylierungsreaktion Verbindungen der Formel R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N-CHX-CHY-OH verwendet, wie z.B. 2-Morpholinoethanol. Des weiteren als Starter verwendbar sind auch Acylierungsprodukte von Ethanolamin, z.B. Acetylethanolamin.

15

20

10

5

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die einzeln oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder zusammen im Gemisch zur Alkoxylierung eingesetzt werden können. Den Polyalkylenoxidalkoholen liegen in diesem Fall entweder reine Polyethylenoxide oder gemischte Polyethylenoxide/propylenoxide zugrunde. Besonders geeignet sind solche Polyalkylenoxidalkohole, die im statistischen Mittel 3-70, bevorzugt 6-60 und insbesondere 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten und bei denen die Alkylenoxideinheiten bevorzugt zu mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

25

III) Bei den NCO-reaktiven Verbindungen, welche anionische, kationische und/oder potentielle anionische oder kationische Gruppen enthalten, handelt es sich üblicherweise um

 hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-43 19 571 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,

5

ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE-OS-195 20 092 beschrieben werden, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird,

10

iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkalioder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, wie sie ebenfalls in der DE-OS-195 20 092 beschrieben werden,

15

iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die in an sich bekannter Weise durch Alkylierung oder Protonierung, wie in EP-A-0 582 166 beschrieben, aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind.

20

Selbstverständlich können auch beliebige Gemische solcher NCO-reaktiver Verbindungen, sofern chemisch sinnvoll, beispielsweise aus den Gruppen i) und iv) oder aus den Gruppen ii) und iv) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

25

IV) Bei den gegebenenfalls anwesenden Hilfs- und Zusatzstoffen handelt es sich beispielsweise um Netzmittel, Tenside, Schaumverhinderer oder Aufziehhilfsmittel. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe können entweder inert oder aber reaktiv gegenüber den Isocyanatgruppen sein.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, nicht modifizierten Polyisocyanate I können auch in Kombination mit externen, d.h. zusätzlichen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren verwendet werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190-208 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961) sowie in der US-A-3,428,532 und EP-A-0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt.

Falls zunächst Polyisocyanate I) mit Polyalkylenoxidalkoholen II) umgesetzt werden, so kann diese Umsetzung in an sich bekannter Weise, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von mindestens 2:1, im allgemeinen von 4:1 bis ca. 1000:1 erfolgen. Bei Einsatz von Polyethylenoxidalkoholen werden hierbei Polyethylenoxid-modifizierte Polyisocyanate erhalten, die eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,8 - 4,2 vorzugsweise von 2,0 - 4,0, einen Gehalt an aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 - 21,5 Gew.-% und einen Gehalt an innerhalb von Polyethylenoxidketten angeordneten Ethylenoxideinheiten, gerechnet als C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O mit einem Molekulargewicht von 44 g/mol, von 2 - 20 Gew.-% besitzen, wobei die Polyethylenoxidketten im statistischen Mittel 3 - 70 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

20

25

5

10

15

Die Ausgangskomponenten I), II) und gegebenenfalls III) können in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluss von Feuchtigkeit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, umgesetzt werden. Mit steigender Menge an Komponente II) wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht. Wenn die Viskosität über 100 m Pas ansteigt, so ist es sinnvoll, in Gegenwart eines Lösungsmittels zu arbeiten, das vorzugsweise mit Wasser mischbar, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkyletheracetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 - 1000 ppm,

bezogen auf die Komponenten I), II) und gegebenenfalls III), kann die Umsetzung der Komponenten beschleunigt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich von 10 - 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 80°C durchgeführt. Der Verlauf der Umsetzung wird dabei unter Bestimmung des NCO-Gehaltes durch Titration oder durch Aufnahme von IR-Spektren und Auswertung der NCO-Bande bei 2260-2275 cm<sup>-1</sup> verfolgt. Die Umsetzung ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie im Fall des vollständigen Umsatzes erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden selbstdispergierenden Isocyanate.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsgemäß in Schritt b) einzusetzenden selbstdispergierenden Isocyanate herzustellen durch Mischen von

1) nicht modifizierten Polyisocyanaten I),

5

10

15

- 2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit NCO-20 reaktiven Verbindungen III) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Verbindungen III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 - 1000) beträgt, und
- Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit Polyalkyenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen II) erhalten werden, wobei das Äquivalentverhältnis der NCO-reaktiven Gruppen der Komponente II) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1: (1 - 1000) beträgt.

Bei dieser Herstellungsvariante sind die Anzahl der NCO-reaktiven Äquivalente, der Polyalkylenoxidgehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen der obigen drei Komponenten vom Fachmann so einzustellen,

dass das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispergierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten.

Die selbstdispergierbaren Isocyanate sind technisch gut handhabbar und viele Monate unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil.

Die selbstdispergierbaren Isocyanate werden in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Aufgrund ihrer Selbstdispergierbarkeit sind diese Isocyanate bei Temperaturen bis 100°C in Wasser ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht zu emulgieren. Die Isocyanat-Konzentration in der Emulsion kann dabei bis zu 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einer Isocyanat-Konzentration von bis zu 50 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls noch weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Mischaggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip oder Hochdruckemulgiermaschinen). In der Regel reicht ein statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine Verarbeitungszeit von bis zu 24 Stunden, die von der Struktur der eingesetzten selbstdispergierbaren Isocyanate, insbesondere von deren Gehalt an basischen N-Atomen abhängt.

20

25

5

10

15

Die Behandlung der Wolle mit der wässrigen Dispersion der selbstdispergierenden Isocyanate in Schritt b) erfolgt nach üblichen Verfahren des Standes der Technik. Geeignet ist beispielsweise eine diskontinuierliche Arbeitsweise im Ausziehverfahren oder eine kontinuierliche Arbeitsweise durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation gegebenenfalls unter Verwendung von Färbeapparaten, Rührwerken etc. zur Bewegung der Behandlungsflotte. Das Flottenverhältnis ist in weiten Grenzen wählbar und kann im Bereich von 1: (5 - 20), bevorzugt von 1: (5 - 10), liegen.

In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die folgenden Substanzklassen als Weichmacher einsetzbar: Fettsäureamide, Esterquats, quartäre Fettsäureamide,

5

10

15

20

25

Betaine, Fettsäuresarkoside, Aminosilicone, Polyethylenwachsemulsionen, Siliconemulsionen.

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Wollmaterial gegebenenfalls mit Schiebefestmitteln behandelt. Bei den Schiebefestmitteln handelt es sich um Appreturen, die bewirken, dass in Geweben und Gewirken, die später aus der Wolle hergestellt werden, ein Verschieben von Schuss- und Kettfäden gegeneinander verhindert wird. Prinzipiell unterscheidet man bei den Schiebefestmittel solche, die eine Verrauhung der Faseroberfläche bewirken, und solche, die die Faseroberfläche abstumpfen und die Fäden verkleben können.

Als Schiebefestmittel zur Verrauhung der Faseroberfläche sind insbesondere Kieselsäuresole geeignet. Hierbei handelt es sich um wässrige Lösungen von annähernd kugelförmigen, kolloidal ungelösten Polykieselsäure-Molekülen mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von üblicherweise 30 - 60 %. Solche Kieselsäuresole lassen sich jahrelang unverändert lagern. Je nach Teilchengröße der Partikel ist Kieselsäuresol milchig trüb bis farblos klar. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt in der Regel 5 bis 150 nm. Die prinzipielle Herstellung erfolgt durch Behandeln wässriger Alkalisilicat-Lösungen (Wasserglas) mit Ionenaustauschern und Stabilisierung durch wenig Alkali. Die Kieselsäuresole sind in verschiedenen Einstellungen (anionaktiv, kationaktiv sowie nichtionogen) kommerziell erhältlich.

Bei den Schiebefestmitteln, die die Faseroberfläche abstumpfen und die Fäden verkleben, handelt es sich vorwiegend um Kunststoffdispersionen und Naturharze. Geeignet sind beispielsweise Kunststoffdispersionen auf einer Polyvinyl-, Polyacryl-, Polymethacryl-, Polystyrol- oder Polybutadien-Basis. Besonders geeignet sind Polyvinylalkohole, Polyacrylate sowie geblockte Isocyanatharze und hydrophilierte Isocyanatharze.

Das Aufbringen der Weichmacher in Schritt c) und der Schiebefestmittel in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt entweder diskontinuierlich im Auszieh-

verfahren oder kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation.

Das Isocyanat b) wird mit 0,1-5 Gew.-%, bevorzugt mit 0,5 - 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte eingesetzt. Der Weichmacher c) wird mit 1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt mit 2-4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte verwendet. Das Schiebefestmittel wird in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte, eingesetzt.

10

20

25

30

5

In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Wolle

- a) nach der Plasmavorbehandlung
- b) mit der wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird und
  - c) abschließend mit einem Weichmacher behandelt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst in diesem Fall im Anschluss an Schritt a) also nur die beiden Nachbehandlungsschritte b) und c). In einer weiteren Variation dieser Ausführungsform kann nach Schritt a) auch zunächst die Nachbehandlung mit dem Weichmacher c) und anschließend die Behandlung mit der wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate b) durchgeführt werden. Möglich ist auch eine gemeinsame Behandlung des plasmabehandelten Wolle mit dem Weichmacher c) sowie der wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate b).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren nach der Plasmavorbehandlung a) alle drei Nachbehandlungsschritte b), c) und d). Die Reihenfolge der Nachbehandlungen b), c) und d) des gemäß Schritt a) vorbehandelten Wollmaterials kann auch dahingehend variiert werden, dass die Behandlungen b) und c) zusammen vorgenommen werden und anschließend die Nach-

5

behandlung mit dem Schiebefestmittel gemäß d) ausgeführt wird. Es ist auch möglich, zunächst die Nachbehandlung gemäß c), danach gemäß b) und abschließend gemäß d) durchzuführen. Sofern als Schiebefestmittel d) ein anionisches oder kationisches Kieselsol eingesetzt wird, werden die Nachbehandlungschritte bevorzugt in der Reihenfolge b), c), d) oder c), b), d) durchgeführt.

## Beispiele

Sofern nachfolgend Prozentangaben aufgeführt sind, so handelt es sich um Gewichtsprozente.

5

10

15

**B2**)

### B) Selbstdispergierende Isocyanate

### B1) Selbstdispergierendes Isocyanat

85 Gew.- Teile eines Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von 22,5 %, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethylendiisocyanat, werden bei 60°C mit 15 Gew.- Teilen eines auf Morpholin gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 420 umgesetzt. Das entstehende Produkt hat einen NCO-Gehalt von 16,5 % und eine Viskosität von 2550 mPas bei 25 °C. Das Produkt lässt sich durch einfaches Rühren mit einem Glasstab sehr gut in einem wassergefüllten Becherglas dispergieren. Die rechnerische NCO-Funktionalität beträgt F= 2,76.

Selbstdispergierendes Isocyanat

85 Gew.- Teile eines Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von 22,5 %, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethylendiisocyanat, werden bei 60°C mit 15 Gew.- Teilen eines Polyethylenglykolmonomethylethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 umgesetzt. Das entstehende Produkt hat einen NCO- Gehalt von 17 % und eine Viskosität von 1500 mPas bei 25°C. Das Produkt lässt sich durch einfaches Rühren mit einem Glasstab sehr gut in einem wassergefüllten Becherglas dispergieren. Die rechnerische NCO-Funktionalität beträgt F= 2,7.

25

## C) Weichmacher

## C1) Weichmacher

Der Weichmacher C1 besitzt folgende Zusammensetzung:

5	10,3 GewTeile	Polydimethylsiloxan
	9,5 GewTeile	Amid aus Myristinsäure und Ethylendiamin
	4,0 GewTeile	eines mit 3,6 mol Ethylenoxid umgesetzten C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub> -Alkohols
	0,2 GewTeile	Isobutanol
	76,0 GewTeile	Wasser

10

## C2) Weichmacher

Der Weichmacher C2 besitzt folgende Zusammensetzung:

	2,3 GewTeile	Amid aus Stearinsäure und technischer Behensäure mit			
		Aminoethylethanolamin und N,N- Dimethylamino-n-propyl-			
15		amin, quaterniert mit Dimethylsulfat			
	3,2 GewTeile	Polydimethylsiloxan			
	17,0 GewTeile Amid aus technischer Behensäure und Triethylentetra				
		gesäuert mit Essigsäure			
	12,0 GewTeile	kationisch emulgiertes Polyethylenoxidwachs			
20	20,9 GewTeile	Fettsäureamid mit nichtionischem Emulgator			
	44,6 GewTeile	Wasser			

## C3) Weichmacher

Der Weichmacher C3 besitzt folgende Zusammensetzung:

25	80,0 GewTeile	nichtionische Polyethyenoxidatwachsemulsion
	5,0 GewTeile	Polyethersiloxan
	1,4 GewTeile	eines Salzes aus Dibutylphosphat und Diethanolamin
	1,0 GewTeile	eines mit 10 mol Ethylenoxid umgesetzten C <sub>12-13</sub> -Fettalkohols
	12,0 GewTeile	Wasser
30	0,6 GewTeile	Duftstoff

#### D) Schiebefestmittel

### D1) Schiebefestmittel

Bei dem Schiebefestmittel D1 handelt es sich um ein Reaktionsprodukt aus:

5 85 Gew.-Teilen eines technischen Isocyanates aus der Trimerisierungs-reaktion

von Hexamethylendiisocyanat mit

15 Gew.-Teilen eines technischen Polyethylenglykolmonomethylethers mit

einem Molekulargewicht von 350.

### 10 D2) Schiebefestmittel

Bei dem Schiebefestmittel D2 handelt es sich um eine Mischung aus

30 Gew.-Teilen eines mit basischem Aluminiumchlorid kationisch gemachten

und mit Essigsäure stabilisierten Kieselsols

und

15 70 Gew.-Teilen Wasser.

#### Beispiele 1-4

(Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), c), b))

Zunächst wird feuchter Wollkammzug einer Coronabehandlung unterworfen (Behandlungsbedingungen: Frequenz: 23 kHz; Leistung: 3,7 kW; Elektrodenabstand: 0,8 mm; Vorschub: 10 m/min) und danach im Wasserbad zuerst einer Behandlung mit einer 2 %igen wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers unterzogen. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit. Nach Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug auf einem Labor-Foulard mit einer wässrigen Dispersion des jeweiligen Isocyanates (Konzentration des Isocyanates: 25 g/l Pufferlösung (Natriumacetat-Eisessig-Puffer)) behandelt (Flottenaufnahme 80 %). Nach Ausspülen mit Wasser und Trocknung an der Luft wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugeltest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht. Je größer der Filzkugeldurchmesser und je kleiner die Filzdichte sind, umso besser ist die Filzfreiaus-

rüstung. Ferner wird von 4 Personen durch unabhängiges Vergleichen des Griffes dieser Wollkammzugproben die Griffrangfolge ermittelt (Noten von 1 (bester Griff) bis 12 (schlechtester Griff)).

Die folgende Tabelle (I) enthält die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers, der Filzdichte und der Griffrangfolge.

Tabelle (I):

Beispiel	1	2	3	4
selbstdispergierendes Isocyanat	B2	B1	B2	B1
Weichmacher	C1	C1	C2	C2
Filzkugeldurchmesser [cm]	2,282	2,246	3,019	2,869
Filzdichte [g/cm³]	0,161	0,169	0,069	0,081
Griffrangfolge	12	9	10	7

10

15

20

#### Beispiele 5-8

(Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), b), c))

Zunächst wird feuchter Wollkammzug analog zu den Beispielen 1-4 einer Plasmabehandlung unterworfen und danach auf einem Labor-Foulard mit einer wässrigen Dispersion des jeweiligen selbstdispergierenden Isocyanates (Konzentration des Isocyanates: 25 g/l Pufferlösung (Natriumacetat-Eisessig-Puffer)) behandelt (Flottenaufnahme 80 %). Nach Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug im Wasserbad mit einer 2 %igen wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers behandelt. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit. Nach Ausspülen mit Wasser und Trocknung an der Luft wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugeltest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht. Ferner wird von 4 Personen durch unabhängiges Vergleichen des Griffes dieser Wollkammzugproben die Griff-

rangfolge ermittelt.

Die folgende Tabelle (II) enthält die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers, der Filzdichte und der Griffrangfolge.

Tabelle (II):

5

15

20

Beispiel	5	6	7	8
selbstdispergierendes Isocyanat	B2	B1	B2	B1
Weichmacher	C1	C1	C2	C2
Filzkugeldurchmesser [cm]	2,842	3,189	3,181	2,681
Filzdichte [g/cm³]	0,083	0,059	0,059	0,099
Griffrangfolge	2	4	6	1

## Beispiele 9-12:

10 (Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), b), c), d))

Zunächst wird feuchter Wollkammzug, wie in den Beispielen 1-4 beschrieben, einer Plasmabehandlung unterworfen und danach auf einem Labor-Foulard mit einer wässrigen Dispersion des jeweiligen selbstdispergierenden Isocyanates (Konzentration des Isocyanates: 25 g/l Pufferlösung (Natriumacetat-Eisessig-Puffer)) behandelt (Flottenaufnahme 80 %). Nach Ausspülen mit Wasser und Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug im Wasserbad zuerst mit einer 2 % wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers behandelt. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit. Nach Trocknung an der Luft wird der Kammzug, ebenfalls im Wasserbad, mit einer 1%igen wässrigen Lösung des Schiebefestmittels behandelt. Nach Abquetschen und vollständigem Trocknen an der Luft wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugeltest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht. Ferner wird von 4 Personen durch unabhängiges Vergleichen des Griffes dieser Wollkamm-

zugproben die Griffrangfolge ermittelt.

Die folgende Tabelle (III) enthält die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers, der Filzdichte und der Griffrangfolge.

Tabelle (III):

5

15

20

Beispiel	9	10	11	12
selbstdispergierendes Isocyanat	B2	B1	B2	B1
Weichmacher	Cl	Cl	C2	C2
Schiebefestmittel	D1	Dl	D1	D1
Filzkugeldurchmesser [cm]	3,298	2,610	3,274	2,825
Filzdichte [g/cm³]	0,053	0,107	0,054	0,085
Griffrangfolge	8	5	11	3

#### Beispiele 13-16

10 (Reihenfolge der Behandlungsschritte: a), b), c), d));

Vergleich verschiedener Schiebefestmittel

Analog zu den Beispielen 1-12 wird Wollkammzug zunächst einer Coronabehandlung unterworfen und anschließend mit einer 10 g/l des wasserdispergierbaren Isocyanates B2 enthaltenden wässrigen Flotte behandelt und auf einem Labor-Foulard auf eine Flottenaufnahme von 80 % abgequetscht. Nach Ausspülen mit Wasser und nach Trocknung an der Luft wird der so vorbehandelte Wollkammzug im Wasserbad zuerst im Aufziehverfahren einer Behandlung mit einer 2 % wässrigen Lösung des jeweiligen Weichmachers unterzogen. Danach wird der nasse Kammzug durch Abschleudern von überschüssiger Weichmacherlösung befreit. Nach Trocknen an der Luft wird der Kammzug, ebenfalls im Wasserbad, im Aufziehverfahren mit einem Schiebefestmittel behandelt (Konzentration des Schiebefestmittels: 1% ig in Wasser). Nach Abquetschen, Ausspülen und vollständigem Trocknen an der Luft

wird der Kammzug nach dem Aachener Filzkugeltest (IWTO Norm 20-69) auf die Güte der Filzfreiausrüstung untersucht.

Die folgende Tabelle (IV) gibt Aufschluss über die gefundenen Werte des Filzkugeldurchmessers und der Filzdichte.

Tabelle (IV)

Beispiel	13	14	15	16
selbstdispergierendes Isocyanat	B2	B2	B2	B2
Weichmacher	C1	C3	C1	C3
Schiebefestmittel	D2	D2	D1	Dí
Filzkugeldurchmesser [cm]	3,439	3,742	3,619	3,796
Filzdichte [g/cm³]	0,047	0,037	0,040	0,035

10

# Patentansprüche

	1.	Filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle
5		<ul> <li>a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,</li> <li>b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,</li> </ul>
		c) dann mit einem Weichmacher sowie
10	**	d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.
	2.	Filzfrei ausgerüstete Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle
		a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
15		b) mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender Isocyanate behandelt wird,
		c) dann mit einem Weichmacher sowie
		d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.
20		
	3.	Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Wolle um Rohwolle nach der Rohwollwäsche, gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug, gefärbtes oder ungefärbtes Wollgarn, -gestricke, -gewirke oder -stoffe handelt.
25		
	4.	Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt b) verwendeten selbstdispergierenden Isocyanate einen Isocyanatgehalt von 1 - 25 Gew%, gerechnet als NCO (mit einem Molekulargewicht von 42 g/mol) besitzen und erhältlich sind durch Umsetzung in be-
30		liebiger Reihenfolge von

	I)	organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 -4,2 mit
5	II)	Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen der Formel 1,
		$R^{1}R^{2}N$ -(CHX-CHY-O) <sub>n</sub> -CHX-CHY-ZH (1)
	12	wobei
10		n eine Zahl von 3 - 70 darstellt,
		X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, daß
		einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muss,
15		$R^1$ und $R^2$ unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte $C_1$ - $C_6$ -Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte $C_1$ - $C_6$ -Acyl-
20		reste bedeuten, wobei für den Fall, dass R <sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Acylrest ist, R <sup>2</sup> auch Wasserstoff sein kann, und weiterhin R <sup>1</sup> und R <sup>2</sup> gemeinsam auch einen -(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -Alkylenrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH <sub>2</sub> -Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein
25		können und/oder eine oder zwei CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und
		Z für O, S oder NH steht,
		und gegebenenfalls
30	III)	weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische, kationische

und gegebenenfalls

IV) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

5

5. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Polyisocyanate I) nicht modifizierte, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Isocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 sind.

10

6. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkylenoxidalkohole, -amine und/oder -thiole gemäß Formel 1 im statistischen Mittel 6–60 und bevorzugt 7-20 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

15

7. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyethylenoxid/propylenoxidalkohole, -amine und/oder thiole handelt, die bevorzugt einen Änteil von mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-% an Ethylenoxideinheiten, bezogen auf die Summe aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten, aufweisen.

20

8. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die NCO-reaktiven Verbindungen III)

25

- i) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Aminogruppen,
- ii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen,

30

iii) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkalioder Erdalkaligruppe oder Ammoniumionen sind, oder

iv) hydroxy- oder aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumgruppen, die durch Alkylierung oder Protonierung aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind,

5 darstellen.

- 9. Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) als Weichmacher Fettsäureamide, Esterquarts, quartäre Fettsäureamide, Betaine, Fettsäuresarkoside, Aminosilicone, Polyethylenwachsemulsionen oder Siliconemulsionen verwendet werden.
- Filzfrei ausgerüstete Wolle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) als Schiebefestmittel anionische oder kationische Kieselsole, geblockte Isocyanatharze, hydrophilierte Isocyanatharze, Polyacrylate oder Polyvinylalkohole verwendet werden.
  - 11. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle

20

30

1

- a) in einer Vorbehandlung einem Plasma ausgesetzt wird,
- b) gegebenenfalls mit einer wässrigen Dispersion selbstdispergierender
   Isocyanate behandelt wird,
- c) dann mit einem Weichmacher sowie
- 25 d) gegebenenfalls abschließend mit einem Schiebefestmittel behandelt wird.
  - 12. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung b) des gemäß Schritt a) vorbehandelten Wollmaterials entweder diskontinuierlich im Auszugverfahren oder

kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen, Aufspritzen oder Lisseusenapplikation erfolgt.

Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 11 oder 12, da durch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlungen b) und c) zusammen vorgenommen werden und anschließend die Nachbehandlung d) vorgenommen wird.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D06M10/02 D06 //D06M101:12 DO6M15/568 D06M15/21 According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) DO6M IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X WO 96 19611 A (HEINE ELISABETH ; HOECKER 1,3,9,11 HARTWIG (DE); DYBDAL LONE (DK); NOVONORDI) 27 June 1996 (1996-06-27) page 2, line 15 - line 23 page 3, line 7 - line 13 page 3, line 22 - line 27 page 4, line 18 - line 26 Y 1-3,9,11page 9, line 3 - line 6 page 9, line 31 -page 10, line 17 page 16, line 20 -page 17, line 7; claims 10,17,27 Y PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1-3,9,11 vol. 1996, no. 11, 29 November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188969 A (UNITIKA LTD), 23 July 1996 (1996-07-23) abstract X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance Invention "E" earlier document but published on or after the International "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person sidiled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other me ments, sur in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 8 March 2000 21/03/2000 Name and mailing address of the ISA **Authorized officer** European Patent Office, P.B. 5818 Patentisan 2 NI. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3018 Koegler-Hoffmann, S





		PCI/EP 99/0952/
	ntion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 16 776 C (BAYER AG) 18 September 1997 (1997-09-18) cited in the application column 4, line 1 - line 6	1-13
A	cited in the application	
		•

information on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 99/09527

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 9619	611	A	27-06-1996	AU	4298696 A	10-07-1996	
				AU	5012199 A	25-11-1999	
				BR	9510216 A	04-11-1997	
				CN	1170448 A	14-01-1998	
				EP	0799344 A	08-10-1997	
				HU	77196 A	02-03-1998	
				· JP	10511437 T	04-11-1998	
			•	PL	321426 A	08-12-1997	
				TR	960604 A	21-07-1996	
JP 0818	38969	Α	23-07-1996	NONE			
DE 1961	6776	C	18-09-1997	AU	2697097 A	19-11-1997	
				WO	9741293 A	06-11-1997	
				EP	0904443 A	31-03-1999	

			<b>A</b>
			•
			7

klassifizierung des anmeldungsgegenstandes PK 7 D06M10/02 D06M15/568 //D06M101:12 D06M15/21 Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE echerchierter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D06M IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüftstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Ansoruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Kategorie<sup>4</sup> 1,3,9,11 X WO 96 19611 A (HEINE ELISABETH ; HOECKER HARTWIG (DE); DYBDAL LONE (DK); NOVONORDI) 27. Juni 1996 (1996-06-27) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 23 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27 Seite 4, Zeile 18 - Zeile 26 1-3,9,11Y Seite 9, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 9, Zeile 31 -Seite 10, Zeile 17 9 Seite 16, Zeile 20 -Seite 17, Zeile 7; Y Ansprüche 10,17,27 1-3,9,11 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188969 A (UNITIKA LTD), 23. Juli 1996 (1996-07-23) Zusammenfassung Siehe Anhand Patentfamille Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu "T" Spittere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugnudellegenden Prinzipe oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann eileln aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkelt beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auegeführt) "O" Veröffentlichung, die eich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 21/03/2000 8. März 2000 Bevollmächtigter Bedlensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentiamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo ni,

Fax: (+31-70) 340-3016

Koegler-Hoffmann, S

# INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Inten Indee Aktenzeichen
PCT/EP 99/09527

A A	DE 196 16 776 C (BAYER AG) 18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 6  T.MERTEN, H.THOMAS, H.HÖCKER: "Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997, TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN, BERLIN, SEITE 297FF XP002132537 Seite 1 -Seite 8	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 16 776 C (BAYER AG) 18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 6  T.MERTEN, H.THOMAS, H.HÖCKER: "Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997 , TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN , BERLIN, SEITE 297FF XP002132537	nden Telle	
	18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 6  T.MERTEN, H.THOMAS, H.HÖCKER: "Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997, TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN, BERLIN, SEITE 297FF XP002132537		1-13
Α	"Potentielle Einsatzgebiete der der Plasmatechnologie in der Textilveredlung" 1997 , TASCHENBUCH FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE, VERLAG SCHIELE UND SCHÖN , BERLIN, SEITE 297FF XP002132537		

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern alee Aktenzeichen
PCT/EP 99/09527

	cherchenbericht tee Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentiamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO	9619611	A	27-06-1996	AU AU BR CN EP HU JP PL TR	4298696 A 5012199 A 9510216 A 1170448 A 0799344 A 77196 A 10511437 T 321426 A 960604 A	10-07-1996 25-11-1999 04-11-1997 14-01-1998 08-10-1997 02-03-1998 04-11-1998 08-12-1997 21-07-1996	
JP	08188969	A	23-07-1996	KEIN	E		
DE	19616776	С	18-09-1997	AU WO EP	2697097 A 9741293 A 0904443 A	19-11-1997 06-11-1997 31-03-1999	

	•		
			?